

11

# Offenlegungsschrift 27 38 758

21

Aktenzeichen: P 27 38 758.2

22

Anmeldetag: 27. 8. 77

23

Offenlegungstag: 18. 5. 78

31

Unionspriorität:

32 33 34

12. 11. 76 DDR WP 195736

12. 11. 76 DDR WP 195737

12. 11. 76 DDR WP 195738

54

Bezeichnung:

Hochmolekulare, wasserlösliche Polyammoniumverbindungen und  
Verfahren zu ihrer Herstellung

71

Anmelder:

Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR 1199 Berlin

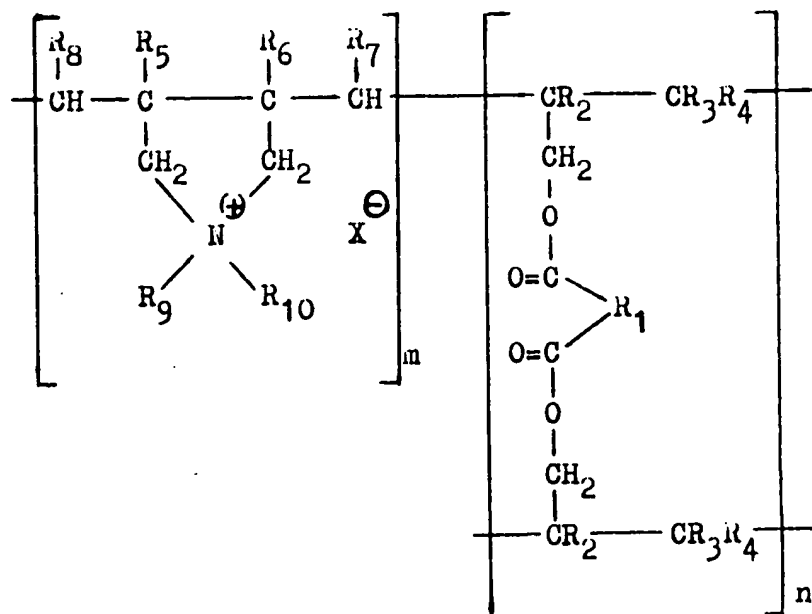
72

Erfinder:

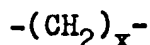
Hahn, Mathias, Dipl.-Chem., DDR 1513 Wilhelmshorst;  
Jaeger, Werner, Dipl.-Chem. Dr., DDR 1530 Teltow;  
Ballschuh, Detlef, Dipl.-Chem. Dr., DDR 1034 Berlin;  
Wandrey, Christine, Dipl.-Chem., DDR 1530 Teltow;  
Reinisch, Gerhard, Prof. Dipl.-Chem. Dr., DDR 1530 Teltow-Seehof;  
Völkel, Hans-Georg, Dipl.-Ing.; Bollmann, Waltraud, Dipl.-Ing.;  
DDR 8312 Heidenau; Lorenz, Werner, Dipl.-Ing.;  
Jentsch, Erwin, Dipl.-Ing.; DDR 9294 Penig

Patentansprüche

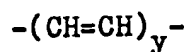
- (1.) Hochmolekulare, wasserlösliche Polyammoniumverbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß die Polyammoniumverbindung die allgemeine Formel



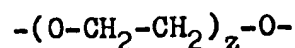
besitzt, in der  $R_1$  ein divalentes Radikal



oder ein divalentes Radikal



oder ein divalentes Radikal

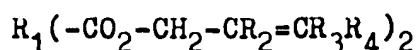


oder einen divalenten Arylenrest, z. B. einen substituierten oder unsubstituierten Phenylenrest, oder einen divalenten, substituierten oder unsubstituierten Cycloalkylenrest bedeutet; x, y und z sind ganze Zahlen, dabei ist x gleich 0 bis 20, y gleich 1 bis 4 und z gleich 0 bis 5.

$R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  bedeuten Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen oder Cycloalkylreste mit 5 bis 6 C-Atomen

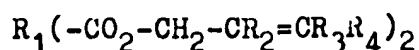
oder Arylreste.

2. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Polyammoniumverbindungen aus wasserlöslichen diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen, Comonomeren und einem Initiator, gekennzeichnet dadurch, daß 0,01 bis 5 Mol%, bezogen auf die monomere Dialkylammoniumverbindung, mindestens eines höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren der allgemeinen Formel



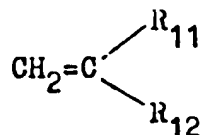
zu der 10- bis 80gew.%igen diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindung zugesetzt und in Gegenwart des Initiators in inerter Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 50 °C und 100 °C, copolymerisiert werden.

3. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Polyammoniumverbindungen aus wasserlöslichen diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen mit Comonomeren in einem Redoxsystem, gekennzeichnet dadurch, daß 0,01 bis 5 Mol%, bezogen auf die monomere Dialkylammoniumverbindung, mindestens eines höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren der allgemeinen Formel

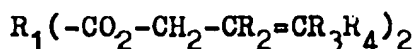


zu der 10- bis 80gew.%igen diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindung zugesetzt und in Gegenwart eines Redoxsystems, wobei das Reduktionsmittel vorgelegt und das Oxidationsmittel zudosiert wird, in inerter Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 10 °C und 50 °C, vorzugsweise 35 °C, copolymerisiert werden.

4. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Polyammoniumverbindungen durch Polymerisation von wasserlöslichen diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen oder durch Copolymerisation dieser Verbindungen mit monofunktionellen Comonomeren der allgemeinen Formel

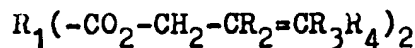


oder höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren in Gegenwart eines Initiators, gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrigen Lösungen der diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen, gegebenenfalls mit mindestens einem der monofunktionellen Comonomeren oder mit 0,01 bis 5 Mol%, bezogen auf die monomere Dialkylammoniumverbindung, mindestens einem höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren der allgemeinen Formel



mit einem Gesamtmonomergehalt von 10- bis 80 Gew.-% unter Zugabe eines Polymerisationsinitiators in Konzentrationen von  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  Mol pro Mol Monomeres, unter Zusatz eines Chelatisierungsmittels in Konzentrationen zwischen  $5 \cdot 10^{-5}$  und  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol pro Mol Monomeres in Gegenwart von Luftsauerstoff, in wäßriger Lösung, bei Temperaturen zwischen  $10^\circ\text{C}$  und  $115^\circ\text{C}$  homopolymerisiert oder mit mono- oder höherfunktionellen Comonomeren copolymerisiert werden.

5. Verfahren nach Anspruch 2 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß höherfunktionelle, vernetzende Comonomere der allgemeinen Formel



Verbindungen sind, in denen  $\text{R}_1$  ein divalentes Radikal  $-(\text{CH}_2)_x-$  oder ein divalentes Radikal  $-(\text{CH}=\text{CH})_y-$  oder ein divalentes Radikal  $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_z-\text{O}-$  oder einen divalenten Arylenrest oder einen divalenten Cycloalkylenrest bedeutet,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ganze Zahlen sind mit  $x$  0 bis 20,  $z$  0 bis 5 und  $y$  1 bis 4.  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  bedeuten Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylreste mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Arylreste wie Maleinsäurediallylester, Fumarsäurediallyl-

ester, Äthylenglykolbisallylcarbonat.

6. Verfahren nach Anspruch 3, gekennzeichnet dadurch, daß als Redoxsystem das System Ammoniumperoxidisulfat-Natriummetabisulfit (in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:0,5, vorzugsweise 1:0,75) in einer Konzentration von  $10^{-3}$  bis  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol je Mol Monomer und Eisen(II)-ammoniumsulfat in einer Konzentration von 100 bis 300 ppm angewendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 3, 4 und 6, gekennzeichnet dadurch, daß dem System ein Chelatisierungsmittel, wie Weinsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure, vorzugsweise Weinsäure, in Mengen zwischen  $5 \cdot 10^{-5}$  und  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol pro Mol Monomeres zugefügt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 2 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Polymerisationsinitiator eine Peroxidverbindung wie z. B. Ammoniumperoxidisulfat oder Alkaliperoxidisulfat verwendet werden.
9. Verfahren nach Anspruch 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Polymerisationsinitiator das Redoxsystem Ammoniumperoxidisulfat-Natriummetabisulfit, gegebenenfalls mit katalytischen Mengen eines Schwermetallsalzes oder Ammoniumperoxidisulfat-Lithiumbromid so angewendet wird, daß das Reduktionsmittel vorgelegt und das Oxidationsmittel zudosiert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 2 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die erhaltenen Homo- oder Copolymerlösungen für den Einsatz als Flockungsmittel, Antistatika, Textilveredlungsmittel, Schlammkonditionierungsmittel, Koagulierungsmittel, Reibungsverminderungsmittel, elektrisch leitfähige Papierbeschichtungen verwendet wird.

Hochmolekulare, wasserlösliche Polyammoniumverbindungen  
und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft verzweigte und/oder anteilig vernetzte, hochmolekulare, wasserlösliche Polymere aus diäthylenungesättigten Ammoniummonomeren mit vernetzend wirkenden Cokomponenten und ein Verfahren zur Herstellung hochmolekularer, wasserlöslicher Polymerer aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen und hochmolekularer, verzweigter und/oder anteilig vernetzter, wasserlöslicher Copolymerer aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniummonomeren mit vernetzend wirkenden Cokomponenten und hochmolekularer, linearer, wasserlöslicher Copolymerer aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniummonomeren mit monofunktionellen Comonomeren. Vertreter dieser Verbindungsklassen beanspruchen Interesse als Flockungsmittel, Schlammkonditionierungsmittel, Antistatika, elektrisch leitfähige Papierbeschichtungen usw..

Es ist allgemein bekannt, daß die Anwendungseigenschaften wasserlöslicher synthetischer Polymerer und Copolymerer aus diäthylenungesättigten Ammoniummonomeren bei Einsatz als Flockungsmittel, Koagulierungsmittel, Schlammkonditionierungsmittel, Reibungsverminderungsmittel, Antistatika, elektrisch leitfähige Papierbeschichtungen und dergleichen mit zunehmendem Molekulargewicht besser werden, wobei das resultierende Molekulargewicht der Polymeren und Copolymeren, die durch radikalische Polymerisation in wäßriger Lösung hergestellt werden, vom Reinheitsgrad der eingesetzten Monomeren, von der Wahl des Initiatorsystems, von der Konzentration an Monomeren und Initiator, von der Zersetzungsgeschwindigkeit des Initiators u. a. m. abhängig ist. Bekannt ist auch, daß diese diäthylenungesättigten Ammoniumverbindungen durch radikalische Initiierung mit entsprechenden Initiatoren wie z. B. Ammoniumperoxidisul-

fat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxidverbindungen, Diazoverbindungen oder Redoxsystemen zu wasserlöslichen linearen Polyammoniumsalzen homopolymerisiert und mit monofunktionellen oder vernetzenden Comonomeren copolymerisiert werden können. Dabei werden die Polymerisationen mit sauerstofffreien Monomerlösungen unter einer Inertgasatmosphäre ausgeführt, da Sauerstoff prinzipiell mit Radikalen reagiert und so die Polymerisation inhibieren kann. So werden nach Angaben der US-PS 3 472 740 wasserlösliche Homopolymere des Dimethyldiallylammoniumchlorids durch ein Verfahren erhalten, bei dem der Polymerisationsprozeß durch thermischen Zerfall von Ammoniumperoxidisulfat unter einer Stickstoffatmosphäre ausgelöst wird. In der US-PS 3 639 208 wird offenbart, daß man lineare, wasserlösliche Copolymerisate des Dimethyldiallylammoniumchlorids (im folgenden als DMDAAC bezeichnet) mit Acrylamid durch radikalische Polymerisation bei 50 °C erhalten kann, wenn man die Monomerlösung durch Stickstoffspülung vom gelösten Sauerstoff befreit und die Reaktion unter Inertgas ablaufen läßt, wobei die Polymerisation durch das Redoxsystem Ammoniumperoxidisulfat-Natriummetabisulfit initiiert wird. Sehr hochmolekulare vernetzte Copolymere von diäthylenungesättigten Dialkylammoniumhalogeniden werden nach Angaben der US-PS 3 544 318 und der FR-PS 1 494 438 mit bestimmten Vernetzerkomponenten wie Methylenbisacrylamid, Tetraallylammoniumchlorid und Triallylaminhydrochlorid nach einer bevorzugten Ausführungsform der US-PS 3 472 740 erhalten. Auch hier erfolgt die radikalische Polymerisation unter Ausschluß von Sauerstoff.

An wasserlösliche, synthetische Polymere, die zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papierbeschichtungen eingesetzt werden, werden zusätzliche Anforderungen gestellt. Sie müssen u. a. eine hinreichende Leitfähigkeit über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte aufweisen und sollen außerdem nur eine geringe Penetration in das Basispapier aufweisen und das beschichtete Basispapier durch einen Barriereffekt vor dem Eindringen von Lösungsmitteln bei der anschließenden Beschichtung mit der photoleitfähigen Schicht

schützen. Dieses Eigenschaftsbild läßt sich erreichen, wenn man zur Lösung des Ausgangsmonomeren in Wasser höherfunktionelle, vernetzende, lösliche Comonomere in solchen Mengen hinzufügt, daß nach erfolgter Polymerisation ein verzweigtes und/oder anteilig vernetztes, wasserlösliches Polymeres erhalten wird. Dabei wird, wie allgemein bekannt ist, auch das Molekulargewicht der Polymeren im Vergleich zur Polymerisation ohne Zusatz von höherfunktionellen, vernetzenden, löslichen Comonomeren erhöht.

Verwendet man nun die bisher bekannten und vorstehend genannten Copolymerisate aus diäthylenungesättigten Ammoniummonomeren und wasserlöslichen, höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Papierbeschichtungen, so weisen diese Polymeren nicht die verarbeitungstechnischen Eigenschaften auf, die eine komplikationslose Beschichtung mit der Papierstreichmasse sowie Weiterverarbeitung der beschichteten Papiere gestatten. So sind im Herstellungsverfahren der elektrisch leitfähigen Papiere bei der Beschichtung mit der Papierstreichmasse hohe Auftragsgewichte notwendig, bedingt durch die Fließeigenschaften der Beschichtungsmasse. Weiterhin weisen die so erhaltenen elektrisch leitfähigen Papiere eine nachteilige Klebrigkeit auf, was zu Verklebungen von Papierrollen, Ablagerungen und Papierrissen bei der Weiterverarbeitung führt.

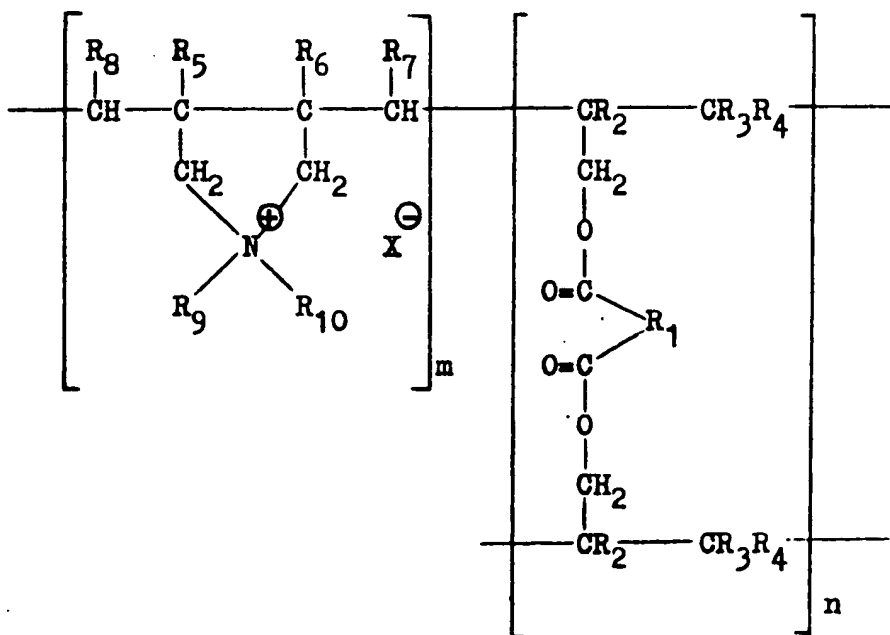
Zweck der Erfindung ist es, verzweigte und/oder anteilig vernetzte, wasserlösliche Polyammoniumverbindungen durch Copolymerisation von diäthylenungesättigten Dialkylammoniummonomeren, vorzugsweise DMDAAC, mit bestimmten höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren herzustellen, die über die bekannten Copolymerisate hinaus Produkte darstellen, die vor allem bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren verarbeitungstechnisch günstigere Eigenschaften aufweisen, das heißt eine komplikationslose Beschichtung mit der Papierstreichmasse sowie eine komplikationslose Weiterverarbeitung der so gewonnenen elektrisch leitfähigen Papiere gewährleisten.



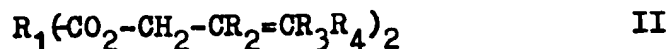
Zweck ist es weiterhin, ein rationelleres Verfahren zur Homopolymerisation diäthylenungesättigter Ammoniumverbindungen, z. B. DMAAC, und zur Copolymerisation dieser Ammoniumsalze mit höherfunktionellen vernetzenden Comonomeren oder monofunktionellen Comonomeren in wässrigen Lösungen zu entwickeln, das Homo- oder Copolymerisate mit relativ hohem Molekulargewicht liefert, die dann als Flockungsmittel, Antistatika, elektrisch leitfähige Papierbeschichtungen, Schlammkonditionierungsmittel, Textilveredlungsmittel, Koagulierungsmittel, Reibungsverminderungsmittel usw. einsetzbar sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch Copolymerisation von diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen mit mäßig bis sehr wenig wasserlöslichen Comonomeren neue Polymerisate mit spezifischen Eigenschaften als Konduktivpolymeres herzustellen und ein rationelles Verfahren zur Homopolymerisation von diäthylenungesättigten Ammoniumverbindungen und zur Copolymerisation dieser Verbindungen mit monofunktionellen oder aber mehrfunktionellen, vernetzenden Comonomeren zu entwickeln.

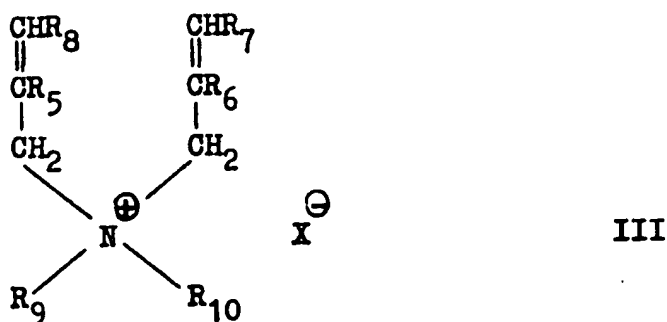
Es wurde gefunden, daß wasserlösliche, hochmolekulare, verzweigte und/oder anteilig vernetzte Copolymerisate der allgemeinen Formel I



aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniumsalzen, vorzugsweise DMDAAC, entstehen, wenn zur Copolymerisation in Wasser als höherfunktionelle, vernetzende Comonomere nur mäßig bis sehr wenig in Wasser lösliche Verbindungen ohne weitere Zusatzstoffe eingesetzt werden. Als mehrfach äthylenungesättigte, vernetzende Comonomere können Verbindungen der allgemeinen Formel II



in der  $R_1$  ein divalentendes Radikal  $-(CH_2)_x-$  oder ein divalentendes Radikal  $-(CH=CH)_y-$  oder ein divalentendes Radikal  $-(O-CH_2-CH_2)_z-O-$  oder einen divalenten Arylenrest, z. B. einen substituierten oder unsubstituierten Phenylenrest, oder einen divalenten, substituierten oder unsubstituierten Cycloalkylenrest bedeutet,  $x$ ,  $y$  und  $z$  sind ganze Zahlen, dabei ist  $x$  gleich 0 bis 20,  $y$  gleich 1 bis 4 und  $z$  gleich 0 bis 5.  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  bedeuten Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen oder Cycloalkylreste mit 5 bis 6 C-Atomen oder Arylreste. Als diäthylenungesättigte Dialkylammoniumverbindung werden hauptsächlich Verbindungen der allgemeinen Formel III



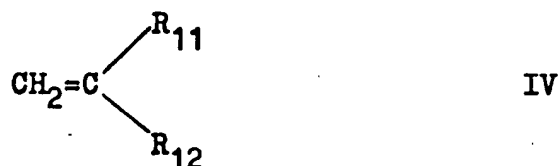
eingesetzt, in der  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  jeweils Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und  $R_9$  und  $R_{10}$  jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest oder einen Benzylrest und  $X^-$  ein Halogenid, Nitrat, Hydroxid,  $\text{HSO}_4^-$  oder  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  bedeuten.

Bei der radikalischen Copolymerisation der vorstehend genannten diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindun-

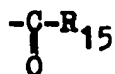
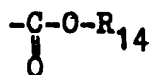
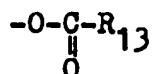
gen III mit 0,01 bis 5 Mol% eines oder mehrerer der mehrfach äthylenungesättigten vernetzenden Comonomeren II pro Mol Monomeres III werden hochmolekulare, wasserlösliche verzweigte und/oder anteilig vernetzte Copolymere erhalten, die in hervorragender Weise zur Herstellung elektrisch leitfähiger Papierbeschichtungen geeignet sind. Es sind nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich, um elektrisch leitfähige Papiere herzustellen, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

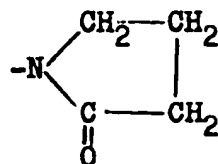
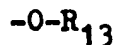
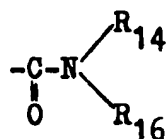
Als andere vernetzende Comonomere können auch höherfunktionelle Comonomere wie z. B. Divinylbenzol, Methylenbisacrylamid, Triallylaminhydrochlorid, Tetraallylammoniumchlorid eingesetzt werden.

Als monofunktionelle Cokomponenten können Verbindungen der allgemeinen Formel IV



eingesetzt werden, in der  $\text{R}_{11}$  Wasserstoff, Halogen, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkylradikale und  $\text{R}_{12}$  Aryl-, Alkarylradikale und Radikale der folgenden Formel





wobei  $\text{R}_{13}$  Alkyl oder Cycloalkyl,  $\text{R}_{14}$  Wasserstoff oder Alkyl,  $\text{R}_{15}$  Wasserstoff oder Methyl und Äthyl,  $\text{R}_{16}$  Wasserstoff oder



ist, bedeuten, wie z. B. Acrylamid, Acrylnitril, Diaceton-acrylsäureamid.

Als Initiatoren der radikalischen Polymerisation der Verbindung III oder der Copolymerisation der Verbindung III mit monofunktionellen oder multifunktionellen Comonomeren IV und II können solche Verbindungen eingesetzt werden, die bei Anregung freie Radikale bilden, wie z. B. wasserlösliche Peroxidisulfate, anorganische oder organische Peroxide, Azoverbindungen u. ä.. Als Starter für die Polymerisation kann man auch ein Redoxsystem verwenden, vor allem dann, wenn man bei relativ tiefen Temperaturen, vorzugsweise zwischen 10 °C und 50 °C, polymerisieren will. Gebräuchliche Redoxsysteme sind z. B. Natriummetabisulfit-Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat-Eisen(II)- oder Kupfer(II)-salze, das System Peroxidisulfat-Ascorbinsäure, das System Peroxidisulfat-Lithiumbromid oder das System Permanganat-Oxalsäure.

Es wurde weiterhin gefunden, daß wasserlösliche, hochmolekulare Homopolymerisate, lineare Copolymerisate sowie verzweigte und/oder anteilig vernetzte Copolymerisate aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniumsalzen, vorzugsweise DMDAAC, die für die vorstehend genannten Einsatzgebiete in sehr guter Weise geeignet sind, auch dann entstehen, wenn

man unter dem Einfluß der äußeren Atmosphäre arbeitet, sofern man die Initiatorkonzentration und/oder die Konzentration des Chelatisierungsmittels erhöht und/oder eine erhöhte Temperatur einstellt sowie bei der Herstellung der verzweigten und/oder anteilig vernetzten Copolymeren gegebenenfalls die Vernetzerkonzentration erhöht im Vergleich zu bevorzugten Ausführungsformen der bereits bekannten Verfahren, bei denen die Polymerisation in Abwesenheit von Sauerstoff erfolgt.

Dementsprechend werden nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wasserlösliche, hochmolekulare Polymerisate aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen der allgemeinen Formel III und lineare Copolymere aus den Verbindungen III und IV und verzweigte und/oder anteilig vernetzte Copolymerisate aus den Verbindungen II und III hergestellt, indem man eine wäßrige Lösung der Monomeren herstellt, die etwa 10 bis 80 Gew.% Monomeres III und gegebenenfalls Comonomeres enthält, ein Chelatisierungsmittel in einer Menge von  $5 \cdot 10^{-5}$  bis ca.  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol pro Mol Monomeres hinzufügt, die Temperatur der Monomerlösung auf etwa 10 °C bis 115 °C oder unter inerten Bedingungen auf 50 °C bis 100 °C einstellt, den Initiator kontinuierlich in einer Menge von  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  Mol je Mol Monomeres zusetzt und die Polymerisation isotherm oder adiabatisch ablaufen läßt.

Die Erfindung soll durch folgende Ausführungsbeispiele erläutert werden:

#### Beispiel 1

In einem 40 l Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührer, Inertgasspülrohr, Thermometer, Rückflußkühler und einer Heizung ausgestattet ist, werden 24,0 kg einer 50gew.%igen wäßrigen DMAAC-Lösung vorgelegt. Zu dieser Lösung fügt man 1,52 g (200 ppm) Dinatriumdihydrogenäthylen-diamintetraacetat-2-hydrat sowie 72,8 g (0,5 Mol%) Maleinsäurediallylester hinzu. Die Lösung wird auf 85 °C erhitzt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird die Initiatorlösung von 322 g Ammoniumperoxidisulfat in 2,0 l Wasser

gleichmäßig im Verlaufe von 100 Minuten unter Inertgas zur Lösung der Monomeren hinzugesetzt. Nach beendeter Initiatorzugabe wird die inzwischen hochviskose Copolymerlösung noch eine Stunde bei etwa 100 °C gehalten. Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

#### Beispiel 2

7,6 kg 50gew.%ige DMDAAC-Lösung (24,5 Mol) werden in einer geeigneten Polymerisationsapparatur mit 48,8 g Weinsäure (0,325 Mol) vorgelegt, auf 35 °C temperiert, und die Apparatur wird mit Stickstoff gespült. Nach Zugabe von 54,75 g Natriumdisulfit (0,29 Mol), 2,1 g Eisen-(II)-Ammoniumsulfat ( $5 \cdot 10^{-3}$  Mol) und 58,2 g Fumarsäurediallylester (0,4 Mol%) wird eine 0,5 molare Ammoniumpersulfatlösung kontinuierlich in einem Zeitraum von 70 Minuten mit einer Geschwindigkeit von 11,5 ml pro Minute zugepumpt. Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung kann direkt für die Herstellung von Streichmassen zur Papierbeschichtung bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Papieren, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, sind dabei nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse erforderlich. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit mehr auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

Beispiel 3

In einer geeigneten Polymerisationsapparatur werden 7,6 kg ca. 50 gew.%iger DMDAAC-Lösung und 100 ppm Dinatriumhydrogenäthylendiamintetraacetat-2-hydrat auf 45 °C temperiert. Nachdem zu der temperierten wässrigen Monomerlösung 285 g Acrylamid (4 Mol), 105 g Natriummetabisulfit (0,55 Mol), 2,1 g Eisen(II-ammoniumsulfat ( $5 \cdot 10^{-3}$  Mol) gegeben wurden, wird eine 1 molare Ammoniumperoxidisulfatlösung über einen Zeitraum von 55 Minuten mit einer Geschwindigkeit von 10 ml pro Minute zugepumpt. Nach beendeter Zugabe wird die Polymerlösung unter Rühren noch 30 Minuten bei 50 °C gehalten. Die so erhaltene wässrige Copolymerlösung ist in ihren Eigenschaften vergleichbar mit Polymerisaten, die durch Copolymerisation unter Inertgas mit etwas verminderter Initiatorkonzentration (0,29 Mol Metabisulfit, 0,29 Mol Peroxidisulfat) bei sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden, und eignet sich in sehr guter Weise für den Einsatz als Flockungsmittel.

Beispiel 4

7,6 kg 50gew.%ige DMDAAC-Lösung (24,5 Mol) werden in einer geeigneten Polymerisationsapparatur mit 48,8 g Weinsäure (0,325 Mol) vorgelegt und auf 40 °C temperiert. Nachdem der Ansatz mit 95 g Natriummetabisulfit (0,5 Mol), 2,1 g Eisen(II)-ammoniumsulfat ( $5 \cdot 10^{-3}$  Mol) und 106 g Fumarsäurediallylester (0,8 Mol%) versetzt wurde, wird eine 1 molare Ammoniumperoxidisulfatlösung kontinuierlich unter Rühren über einen Zeitraum von 50 Minuten mit einer Geschwindigkeit von 10 ml pro Minute zugepumpt. Die so erhaltene Polymerlösung ist in ihren Eigenschaften vergleichbar mit Copolymerisaten, die durch Copolymerisation unter Inertgas mit verminderter Vernetzerkonzentration (0,5 Mol% Fumarsäurediallylester) und Initiatorkonzentration (0,29 Mol Disulfit, 0,29 Mol Peroxidisulfat) bei sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden, und eignet sich hervorragend für den Einsatz als Konduktivharz für elektrisch leitfähige Papiere.

Beispiel 5

50 g einer 50gew.%igen DMDAAC-Lösung und 680 mg Terephthal-säurediallylester (1,5 Mol%), 318 mg Weinsäure ( $2,1 \cdot 10^{-3}$  Mol), 620 mg Natriumdisulfit ( $3,3 \cdot 10^{-3}$  Mol) und 13 mg Eisen(II)-ammoniumsulfat ( $3,3 \cdot 10^{-5}$  Mol) werden in einer geeigneten Polymerisationsapparatur auf 40 °C temperiert. Dazu dosiert man 764 mg Ammoniumperoxidisulfat ( $3,35 \cdot 10^{-3}$  Mol) gelöst in 10 ml Wasser kontinuierlich innerhalb 100 Minuten. Zur Isolierung des Polymeren kann die Polymerlösung durch Eingießen der wässrigen Lösung in einen Nichtlöser, wie z. B. Aceton, ausgefällt werden. Für das in quantitativer Ausbeute anfallende, weiße, kaum hygroskopische Copolymere wurde in 1 n Natriumchloridlösung bei 30 °C eine Grenzviskosität bestimmt, die ca. 100 % höher liegt als die Grenzviskosität des unter gleichen Bedingungen erhaltenen Homopolymeren des DMDAAC.

Beispiel 6

50 g einer 50gew.%igen wässrigen DMDAAC-Lösung werden in einer Polymerisationsapparatur entsprechend Beispiel 5 mit 470 mg Cyclohexandicarbonsäurediallylester (1 Mol%) copolymerisiert. Für das durch Eingießen der wässrigen Copolymerenlösung in Aceton in fast quantitativer Ausbeute anfallende, weiße, kaum hygroskopische, wasserlösliche Copolymere wird in 1 n Natriumchloridlösung bei 30 °C eine Grenzviskosität gemessen, die etwa 100 % höher liegt als die Grenzviskosität des unter gleichen Bedingungen ohne Zusatz des Comonomeren erhaltenen Polymerisates des DMDAAC. Die so erhaltene Polymerlösung ist in ihren Eigenschaften vergleichbar mit Copolymerisaten, die durch Copolymerisation unter Inertgas mit verminderter Vernetzerkonzentration (0,4 Mol% Fumarsäurediallylester) und Initiatorkonzentration (0,29 Mol Disulfit, 0,29 Mol Peroxidisulfat) bei sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden, und eignet sich hervorragend für den Einsatz als Konduktivharz für elektrisch leitfähige Papiere.



Beispiel 7

50 g einer 50gew.%igen Dimethyldiallylammoniumchloridlösung werden in einer geeigneten Polymerisationsapparatur mit 200 ppm Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat-2-hydrat (EDTA) und 200 mg Malonsäurediallylester versetzt und auf 95 °C temperiert. Dazu dosiert man 900 mg Ammoniumperoxydisulfat ( $3,95 \cdot 10^{-3}$  Mol) gelöst in 10 ml Wasser kontinuierlich innerhalb 100 Minuten. Danach wird die Polymerlösung noch etwa 30 Minuten bei etwa 100 °C gehalten. Zur Isolierung des Polymeren kann die Polymerlösung mit Wasser verdünnt und das Polymere durch Eingießen der wäßrigen Lösung in einen Nichtlöser, wie z. B. Aceton, ausgefällt werden. Das in quantitativer Ausbeute anfallende Polymere hat in 1 n Natriumchlorid bei 30 °C die gleiche Grenzviskosität wie ein Polymeres, das nach bisher üblicher Verfahrensweise durch Polymerisation unter Inertgasatmosphäre bei Anwendung etwas verminderter Mengen an Initiator und Chelatisierungsmittel (z. B. 764 mg Peroxydisulfat, 100 ppm EDTA) gewonnen wurde.

Die so erhaltene Polymerlösung ist in ihren Eigenschaften vergleichbar mit Copolymerisaten, die durch Copolymerisation unter Inertgas mit verminderter Vernetzerkonzentration (0,4 Mol% Fumarsäurediallylester) und Initiatorkonzentration (0,29 Mol Disulfit, 0,29 Mol Peroxydisulfat) bei sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden, und eignet sich hervorragend für den Einsatz als Konduktivharz für elektrisch leitfähige Papiere.